

**О.В. ТОЛСТОУСОВА**, аспирант;  
**Р.Д. СЫТНИК**, докт. техн. наук, профессор;  
**Н.Ф. КЛЕЩЕВ**, докт. техн. наук, профессор НТУ «ХПИ»

## АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА В РАСПЛАВАХ СУЛЬФАТОВ ЛИТИЯ

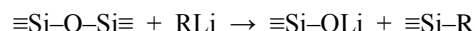
Проведена активація натрійкальційсилікатного скла в розплавах сульфатів літію за допомогою іонного обміну з наступним модифікуванням його поверхні 3-амінопропілтриетоксисиланом (3-АПТЕС). Розрахована кількість аміногруп на поверхні зразків скла. Показано, що попередня обробка в розплавах сульфатів літію збільшує реакційну спроможність скла в 2÷2,6 рази в порівнянні з контрольними зразками.

The activation of Na-Ca-silicate glass of  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  with ionic change was made. Then this surface was modified with 3-aminopropyltriethoxysilan. It was shown: the provisional process of  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  increased reactive properties 2-3 times. The quantity of aminogroups is estimated on the surface of glass tests.

**Введение.** Перспектива применения стекол с заданными свойствами в химических и биотехнологиях определяется наличием необходимого количества реакционноспособных групп на поверхности стекла.

Одним из основных этапов модифицирования для создания стекол с заданными свойствами, является подготовка поверхности стекла. Существует мнение, что целью подготовки является создание гидроксильных групп или групп  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$  на его поверхности [1]. Очевидно, что химическое модифицирование на поверхности стекол с помощью ковалентных связей зависит от количества и реакционной способности силанольных групп поверхности стекла. В предельно гидроксированном кремнеземе на поверхности имеется  $4,6\div 4,8$  OH-групп/нм<sup>2</sup> или около 8 мкмоль/м<sup>2</sup> [2]. При этом считается, что вся физически сорбированная вода количественно удалена с поверхности длительным нагреванием на воздухе так, чтобы не разрушить OH-группы. В то же время в работе [3] утверждается, что на 1 мм<sup>2</sup> поверхности стекла находится около 8 гидроксильных групп.

Авторами [4] ранее была проведена активация поверхности кремнезема с помощью литийорганических соединений с образованием  $\equiv\text{Si}-\text{OLi}$  групп для дальнейшего закрепления галогенидов переходных металлов. Отмечено, что число центров  $\equiv\text{Si}-\text{OLi}$  превышает количество исходных гидроксидов. Этот факт объяснялся протеканием реакции



описанной для кремнийорганических соединений с силоксановой связью.

Оптимальным методом, на наш взгляд, для активации поверхности натрийкальцийсилікатного стекла (недорогих, промышленных составов) является метод ионного обмена в литийсодержащих соединениях с последую-

щим модифицированием полифункциональным кремнийорганическим соединением, таким как 3-аминопропилтриэтоксисилан (3-АПТЭС). Это соединение уже сейчас нашло применение для иммобилизации ферментов на кремнеземные носители [5,6], а также для модифицирования поверхности стеклотканей, при получении стеклопластиков [7]. 3-АПТЭС является весьма перспективным, т.к. оно имеет две активные функциональные группы ( $-\text{NH}_2$  и  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ), одна из которых ковалентно связывается с поверхностью стекла, другая – с веществами, которые придают стеклу заданные свойства.

В то время как в работе [8] утверждается, что поверхность стекла не содержит достаточного количества гидроксильных групп, а взаимодействие их с образованием  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  связей происходит только в тех точках, где есть гидроксильная группа. Кроме того, существует мнение [9], что если между OH-группами расстояние менее 0,3 нм – эти группы уже не будут свободными, т.к. между гидроксильными группами возникает водородная связь.

Нами были проведены предварительные исследования [10] ионного обмена (и.о.) в солях хлорида лития и смеси солей  $\text{LiCl}$  и  $\text{KCl}$ , в ходе которых был отмечен рост числа привитых аминогрупп на поверхности натрийкальцийсилікатных стекол при последующем их модифицировании 3-АПТЭС (в сравнении с контрольными и холостыми образцами). Однако сам процесс и.о. нуждается в дополнительных исследованиях по выбору оптимальных составов солей и режимов обработки поверхности.

**Постановка задачи.** Цель работы состояла в определении влияния процесса ионного обмена в солях сульфата лития на число привитых аминогрупп на поверхности натрийкальцийсилікатного стекла промышленного состава, в результате превращения  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  и в  $\equiv\text{Si}-\text{OLi}$  [2].

**Материалы и методы.** Объект исследования – термически полированное стекло следующего состава (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 72,7;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1,42;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 13,4;  $\text{CaO}$  – 8,4;  $\text{MgO}$  – 3,6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,11,  $\text{SO}_3$  не > 0,4. Использовали гранулы, прошедшие через сито №4 и оставшиеся на сите №3.

Исходя из вышесказанного, первым этапом активации поверхности силікатного стекла является проведение и.о. в расплаве солей лития, который состоит из следующих стадий: подготовка поверхности стекла; приготовление солей для проведения процесса активации поверхности; проведение самого процесса ионного обмена; отмывка стекла от остатков расплава солей.

Гранулы стекол промывали дистиллированной водой, сушили при комнатной температуре в течение 60 мин, обезжиривали изопропиловым спиртом и сушили в течение 30 мин. на воздухе.

И.о. проводили известными составами с разными режимами обработки: расплавом смеси солей (мас. %)  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  73;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  27;  $\text{KHSO}_4$  2;  $\text{MgSO}_4$  15 при 540<sup>0</sup>С, время обработки: 12мин, 8 мин, до полного остывания в печи [1]; расплавом смеси солей (мас. %)  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  73;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  27;  $\text{KHSO}_4$  2;  $\text{MgSO}_4$  5 при 520<sup>0</sup>С, время обработки: 12мин, 8 мин, до полного остывания в печи [1]; рас-

плавом эвтектической смеси солей (мас.%)  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  70,36;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  29,64 при  $530^\circ\text{C}$  [11], время обработки 12 мин.

$\text{MgSO}_4$  (свыше 100%) вводили для снижения температуры плавления солевой смеси, при этом предполагалось, что ионы  $\text{Mg}^{2+}$  менее подвижны, чем ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  и не мешают течению и.о. процесса. Сущность и.о. описана нами в [10].

Образцы после проведения и.о. отмывали дистиллированной водой от остатков расплава солей.

Параллельно проводились эксперименты по гидроксiliрованию поверхности исходных образцов стекол без и.о., которое происходило следующим образом [12]: образец обезжиривали по описанной выше методике; кипятили в дистиллированной воде 120 мин; сушили при  $115^\circ\text{C}$  120 мин для удаления адсорбированной воды, охлаждали до полного остывания в эксикаторе. Аналогично проводился ряд контрольных опытов, где и.о. не проводился.

Второй этап – нанесение на поверхность стекла кремнийорганического соединения, состоящий из следующих стадий [10, 1]: подготовка поверхности стекла (обезжиривание и удаление физически связанной воды); приготовление растворов с кремнийорганическим соединением; нанесение растворов на поверхность стекла и закрепление их; проверка качества нанесения и последующая обработка соединениями, придающими поверхности стекла заданные свойства.

Для дальнейшего модифицирования натрийкальцийсиликатного стекла использовали метод иммобилизации 3-АПТЭС (промышленная марка АГМ-9) на его поверхность, с образованием гидролитически устойчивых  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  связей. Механизм процесса более подробно описан нами в [13, 10]. Авторами предполагалось, что модифицирование поверхности натрийкальцийсиликатного стекла с помощью 3-АПТЭС через связь  $\equiv\text{Si}-\text{OLi}$  пройдет легче, чем через связь  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  и  $\equiv\text{Si}-\text{ONa}$  [1, 3, 14]

Для того, чтобы связь 3-АПТЭС с поверхностью стекла была прочной, необходимо, чтобы вся физически связанная вода была удалена с поверхности. Однако единого мнения по поводу оптимальной температуры, при которой из кремнезёмов удалялась бы вся физически связанная вода, нет. Она колеблется от 100 до  $350^\circ\text{C}$  [9, 2] Кроме того, есть мнение [1], что на поверхности стекла имеется пленка воды, которая не удаляется даже при нагревании выше  $200^\circ\text{C}$ .

Исходя из выше сказанного, подготовка поверхности стекла к нанесению 3-АПТЭС проводилась по указанной выше методике. Далее образцы стекол сушили до постоянной массы для удаления физически связанной воды (при  $130^\circ\text{C}$ , 180 мин) и охлаждали в эксикаторе до полного остывания.

Высушенные образцы стекол после ионного обмена, гидроксiliрованные образцы, а также контрольные (без и.о.) заливали 5%-ым водным раствором 3-АПТЭС так, чтобы полностью покрывалась поверхность стекол. Затем перемешивали и оставляли на 60 мин при комнатной температуре. Далее об-

разцы вынимали из раствора и высушивали при температуре  $100^\circ\text{C}$ . Непрореагировавшие группы отмывали 20-кратным объемом дистиллированной воды по отношению к объему образца.

Содержание аминогрупп в модифицированных образцах определяли методом кислотно-основного титрования с соляной кислотой по следующей методике [5]: 0,3-0,4 г аминированного стекла заливали 2-3 кратным избытком  $\text{HCl}$  с концентрацией  $0,01$  ммоль/ $\text{см}^3$ , перемешивали и оставляли на 30 мин. Затем раствор отфильтровывали, отбирали 3 пробы по  $5$   $\text{см}^3$  и определяли в ней концентрацию кислоты стандартными титриметрическими методами (при помощи раствора  $\text{NaOH}$  с концентрацией  $0,01$  ммоль/ $\text{см}^3$  и индикатора метилрот). Кол-во аминогрупп определяли по формуле

$$n_{\text{NH}_2} = V(C_0 - C) / m$$

где  $n_{\text{NH}_2}$  – количество ммоль групп  $\text{NH}_2$ , приходящихся на 1 г носителя;

$V$  – объем исходного раствора  $\text{HCl}$ ,  $\text{см}^3$ ;

$C_0$  и  $C$  – исходная и равновесная концентрации  $\text{HCl}$ , ммоль/ $\text{см}^3$ ;

$m$  – масса аминированного стекла, г.

Одновременно с выше указанными экспериментами проводились холостые опыты. Гранулы исходных натрийсиликатных стекол (без и.о.) обрабатывали вместо 5%-го водного раствора 3-АПТЭС водой дистиллированной (без 3-АПТЭС) при тех же условиях, что и опытные образцы. Количество аминогрупп определяли выше указанным методом.

**Результаты и обсуждение.** В результате исследований установлено (см. табл.): на контрольных образцах (без и.о.) число  $\text{NH}_2$ -групп составляет  $0,0024$  ммоль/г. Это говорит о наличии свободных гидроксильных групп на поверхности исходных стекол. На холостых образцах, как и ожидалось, аминогрупп не было обнаружено. На опытных натрийсиликатных стеклах (с и.о.) были получены следующие результаты (количество  $\text{NH}_2$ -групп расположены в ряду по убывающей), ммоль/г:

1) образцы, обработанные в составе (мас.%)  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  73;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  27;  $\text{KHSO}_4$  2;  $\text{MgSO}_4$  5 (при  $520^\circ\text{C}$ , 12 мин) –  $0,0063$  (увеличение аминогрупп в 2,6 раза по сравнению с контролем);

2) образцы, обработанные в составе (мас.%)  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  73;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  27;  $\text{KHSO}_4$  2;  $\text{MgSO}_4$  15 (при  $540^\circ\text{C}$ , до полного остывания в печи), –  $0,0062$  (увеличение аминогрупп в 2,6 раза по сравнению с контролем);

3) образцы, обработанные в составе (мас.%)  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  73;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  27;  $\text{KHSO}_4$  2;  $\text{MgSO}_4$  15 (при  $540^\circ\text{C}$ , 12 мин) –  $0,0053$  (увеличение аминогрупп в 2,15 раза по сравнению с контролем);

4) образцы, обработанные в составе (мас.%)  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  70,36;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  29,64 (при температуре эвтектики  $530^\circ\text{C}$ , 12 мин) и в составе  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  73;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  27;  $\text{KHSO}_4$  2;  $\text{MgSO}_4$  5 (при  $520^\circ\text{C}$ , 8 мин) –  $0,0052$  (увеличение аминогрупп в 2,15 раза по сравнению с контролем);

5) гидроксированные образцы (кипячение в H<sub>2</sub>O дистиллированной 120 мин) – 0,0051 (данные по гидроксированию удовлетворительно совпадают с результатами авторов [12]) (увеличение аминогрупп в 2,15 раза по сравнению с контролем);

6) образцы, обработанные в составе (мас.%) Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 73; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 27; KHSO<sub>4</sub> 2; MgSO<sub>4</sub> 15 (при 540<sup>0</sup>C, 8 мин) – 0,0047 (увеличение аминогрупп в 2 раза по сравнению с контролем).

Таблица

Результаты проведения активации натрийкальцийсиликатного стека в сульфатах лития с последующим модифицированием его поверхности 3-АПТЭС

№	Условия проведения активации стеклян-ного носителя		Условия модифици-рования 5%-ым вод-ным раствором 3-АПТЭС		Ко-личе-ство опы-тов	Объ-ем рас-тво-ра HCl, см <sup>3</sup>	Равновес-ная кон-центрация HCl, ммоль/см <sup>3</sup>	Содер-жание амино-групп в образцах, ммоль/г
	Метод ак-тивации	Режи-мы	Темпера-тура, <sup>0</sup> C	Время об-работки, мин				
1	И.о. в рас-плаве солей (мас.%) Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 73; K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 27; KHSO <sub>4</sub> 2; MgSO <sub>4</sub> 15	t=540 <sup>0</sup> C 12 мин	20	60	3	5	0,0098619	0,0053
2	И.о. в рас-плаве солей (мас.%) Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 73; K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 27; KHSO <sub>4</sub> 2; MgSO <sub>4</sub> 15	t=540 <sup>0</sup> C 8 мин	20	60	3	5	0,0098964	0,0047
3	И.о. в рас-плаве солей (мас.%) Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 73; K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 27; KHSO <sub>4</sub> 2; MgSO <sub>4</sub> 15	t=540 <sup>0</sup> C до полно-го остыва-ния в печи	20	60	3	5	0,0098498	0,0062
4	И.о. в рас-плаве солей (мас.%) Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 70,36; K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 29,64	t=530 <sup>0</sup> C 12 мин	20	60	3	5	0,0098619	0,0052

Продолжение таблицы

№	Условия проведения активации стеклян-ного носителя		Условия модифици-рования 5%-ым вод-ным раствором 3-АПТЭС		Ко-личе-ство опы-тов	Объ-ем рас-тво-ра HCl, см <sup>3</sup>	Равновес-ная кон-центрация HCl, ммоль/см <sup>3</sup>	Содер-жание амино-групп в образцах, ммоль/г
	Метод ак-тивации	Ре-жимы	Темпера-тура, <sup>0</sup> C	Время об-работки, мин				
5	И.о. в рас-плаве со-лей (мас.%) Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 73; K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 27; KHSO <sub>4</sub> 2; MgSO <sub>4</sub> 5	t=520 <sup>0</sup> C 12 мин	20	60	3	5	0,0098498	0,0063
6	И.о. в рас-плаве со-лей (мас.%) Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 73; K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 27; KHSO <sub>4</sub> 2; MgSO <sub>4</sub> 5	t=520 <sup>0</sup> C 8 мин	20	60	3	5	0,0098619	0,0052
7	И.о. в рас-плаве солей (мас.%) Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 73; K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 27; KHSO <sub>4</sub> 2; MgSO <sub>4</sub> 5	t=520 <sup>0</sup> C до полно-го остыва-ния в печи	20	60	3	5	0,0099136	0,0035
8	Гидроксиро-ванные образцы	Кипя-чение 120 мин в воде дист.	20	60	3	5	0,0098792	0,0051
9	Контроль-ные образцы (без и.о.)	—	20	60	3	5	0,0099309	0,0024
10	Холостые образцы (без и.о.)	—	20 (вода дист.)	60 (вода дист.)	6	5	более 0,01	не обна-ружены

**Выводы.** Полученные данные свидетельствуют о том, что наибольшее число аминогрупп на поверхности натрийкальцийсиликатного стекла было зафиксировано при обработке его в составе солей (мас.%) Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 73; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 27; KHSO<sub>4</sub> 2; MgSO<sub>4</sub> 5 (при 520<sup>0</sup>C, 12мин). Все остальные образцы, обработанные солями сульфата лития, показывают примерно такой же ре-

зультат, как и гидроксированный образец. Судя по данным контрольных опытов, предварительная активация солями сульфатов лития повышает реакционную способность стекла от 2 до 2,6 раза (в первом случае). Это доказывает, что проведение процесса ионного обмена в сульфатах лития повышает число реакционноспособных групп на поверхности натрийкальцийсиликатного стекла. Дальнейшие исследования с той же целью предполагается провести на алюмоборосиликатных стеклах многокомпонентного состава.

**Список литературы:** 1. *Сытник Р.Д.* Модифицирование поверхности силикатных стекол расплавами и растворами. Харьков: Майдан. 1997. 188 с. 2. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / *Под ред. д.х.н. Г.В. Лисичкина.* – М.:Химия, 1986. С.248. 3. *Пащенко А.А., Воронков М.Г.* Кремнийорганические защитные покрытия. К.: Техника. 1969. 252 с. 4. *Юффа А.Я., Рязанова Л.М. и др.* Гетерогенизированные галогениды переходных металлов в синтезе высокодисперсных металлических и металлокомплексных катализаторов. // Кинетика и катализ. 1981. Том 22. Вып.6. С.1465-1468. 5. *Ворошилова О.В., Киселев А.В., Никитин Ю.С.* Синтез и исследование кремнеземных носителей с поверхностью, модифицированной  $\gamma$ -аминопропильными группами. // Коллоидный журнал. Том. 12. №2. 1980. С.223-229. 6. *Коликов В.М., Мчедlishvili Б.Г.* Хроматография биополимеров на макропористых кремнеземах. – Л.:Наука. 1986. 190 с. 7. *Утеченко А.У., Литенко Л.Н.* Полифункциональные кремнеорганические аппреты. / В кн. Кремнийорганические соединения и материалы на их основе. Л.: Наука. 1984. С.69-70. 8. *Воронков М.Г., Макарская В.М., Пащенко А.А., Крупа А.А.* Повышение качества стеклопластиков с помощью аппретов. К.:УкрНИИТИ. 1976. 62 с. 9. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир. Том 1. 1982. 416 с. 10. *Сытник Р.Д., Клецев Н.Ф., Толстоусова О.В.* Исследование возможности активации поверхности силикатных стекол при помощи ионного обмена // Вопросы химии и химической технологии. 2003. №6. С. 69-72. 11. Диаграммы плавкости солевых систем. 1 ч. Справочник / *Под ред. В.И. Посытайко.* -М.: Металлургия. 1977. 415 с. 12. *Сытник Р.Д., Соболев Н.П., Верхунович А.А.* Активация поверхности силикатных стекол перед нанесением покрытий // Вестник ХГПУ. 1999. Вып. 43. С. 131-134. 13. *Сытник Р.Д., Клецев Н.Ф., Толстоусова О.В.* Свойства стекол с кремнийорганическими покрытиями //Труды Одесского политехн. ун-та. 2001. Вып. № 3(15). – С. 294-296. 14. Виды брака в производстве стекла / *Под ред. Г. Иебсена-Морведея и Р. Брюкнера, в рус. пер. под ред. Н.Н. Рохлина.* -М.: Стройиздат, 1986. 648 с.

*Поступила в редколлегию  
16.04.2004г*